



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 21 406 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 04 B 14/36**  
C 04 B 18/30  
// C 04B 103:54

②1 Aktenzeichen: 195 21 406.4  
②2 Anmeldetag: 13. 6. 95  
④3 Offenlegungstag: 21. 12. 95

DE 195 21 406 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
16.06.94 DK 0706/94

⑦1 Anmelder:  
Mathiesen, Niels Lang, Naerum, DK; Roemsgaard,  
Jan, Hobro, DK

⑦4 Vertreter:  
Müller, Schupfner & Gauger, 80539 München

⑦2 Erfinder:  
gleich Anmelder

⑤4 Verwendung von Walzschlamm zur Modifizierung der Farbe von Ziegeln, insbesondere Mauersteinen und Dachziegeln, sowie aus Rohlehm mit zugemischtem Walzschlamm hergestellte Backsteine

⑤7 Verwendung von Walzschlamm herrührend vom Walzen von Stahl und in Form von Eisenoxidpartikeln, die mit einer Mischung von Wasser und Schmieröl befeuchtet sind und durch Sedimentation oder Filtrierung von Kühlwasser aus einer Stahlwalzanlage gewonnen zur Modifizierung der Farbe von Ziegelprodukten, insbesondere Mauersteinen und Dachziegeln. Bei der Verwendung von Walzschlamm zur Ziegelherstellung wird dem Rohlehm typisch 5-20% Walzschlamm vor Trocknen und Gebäck zugesetzt.

DE 195 21 406 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 95 508 051/570

5/28

Die vorliegende Erfindung betrifft Modifizierung von der Farbe von Ziegeln, insbesondere Mauersteinen und Dachziegeln.

Traditionell werden Eisenoxide und andere Metalloxide zur Modifikation von der Farbe von Ziegelprodukten verwendet. Diese Oxide werden dem Lehm in Form eines feinvermahlenden Pulvers in einer zur Erreichung der gewünschten Farbenabttönung des fertiggebrannten Produkts ausreichender Menge zugemischt. Da solche feinvermahlenden Pulver verhältnismäßig kostspielig sind, ist die Beimischungsmenge klein und für die übrigen Eigenschaften des Ziegelproduktes ohne Belang.

Die Farbenabttönungen, die am häufigsten gewünscht sind, ist eine Grautönung von gelben Steinen, die aus einem gelbbrennenden Lehm hergestellt werden, oder eine dunkle Rottönung von Steinen, die aus einem rotbrennenden Lehm hergestellt werden. Eine so kräftige Tönung kann auch erwünscht sein, daß die Steine eine blaugraue Farbe erzielt, was mit den traditionellen Metalloxiden möglich aber besonders kostspielig ist.

Es ist bekannt, das beim Gebäck von Lehm mit einem Gehalt an organischen Stoff Produkte erzeugt werden, die aufgeblast sind, und dieselbe Erfahrungen werden gemacht, falls man Versuchsbranden in kleinerem Maßstab in einem aufgewärmten Ofen mit Rohlingen, die kleinere Mengen von Mineralöl enthalten, vornimmt. Bei der Herstellung von expandierten Lehmklinkern wird besonders der Effekt ausgenutzt, daß organisches Material im Lehm bewirkt, daß der Lehm zu leichten, hohlen Körpern während des Brennens aufblast.

Es gibt einen verbreiteten Bedarf, Farbenabttönungen von Ziegelprodukten zu modifizieren. Einem hellen rotbrennenden Lehm soll eine dunklere rote Farbe beigebracht werden, oder gelbe Steine sollen eine gräuliche Abttönung haben, und es gibt auch einen Bedarf davon, eine solche Modifikation mit Materialien, die die Herstellungskosten der Steine nicht beeinträchtigen, durchführen zu können.

Es hat sich überraschend ergeben, daß schmierölhaltiger Walzschlamm aus Stahlwalzwerken für diesen Zweck verwendbar ist und in einer so großen Menge zugesetzt werden kann, daß er außer Modifizierung der Ziegelfarbe hinaus auch das Gewicht und die Brenneigenschaften des Ziegels beeinflusst.

Ölhaltiger Walzschlamm ist ein Abfallprodukt, das bei der Schlußfiltrierung vom Kühlwasser stammend aus insbesondere Stahlblech- und Profilwalzwerken anfällt. Der Walzschlamm besteht aus feinkörnigen Walzschlacken, die aufgrund ihrer porösen Struktur und geringer Partikelgröße die Schmieröle von den Walzstühlen absorbiert haben. Der Schmierölgehalt variiert von 2–15% der Trockenmasse, liegt aber am häufigsten zwischen 3 und 8%. In Verbindung mit der Filtrierung wird oft ein Flockungshilfsmittel des Perlite-Typs verwendet.

Walzschlamm weist keinen Gehalt an löslichen Salzen auf — teils weil solche in den Walzvorgängen nicht verwendet werden, teils werden in den Walzvorgängen sehr große Wassermengen verwendet, die ein Auswaschen eventueller löslicher Salze zusichern.

Die Walzschlackenpartikeln sind hauptsächlich  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und ein bißchen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Es gibt zugleich einen Spurenstoffgehalt, der hauptsächlich aus Stahlelegierungsstoffen besteht, die beim Einbrennen in Ziegeln keinen Anlaß zum Bedenken geben, indem die fertigge-

brannten Steine diese Stoffe bei den sogenannten Elutionstests, die bei der Beurteilung von Produkten verwendet werden, die in "der Natur" enden können, z. B. in Form eines Straßenbelags, nicht abgeben.

Ziegel werden in Trockenkammern mit heißer Luft getrocknet und werden danach in Tunnelöfen gebrannt, in welchen die Aufwärmung der getrockneten Steine in Gegenstrom mit warmen Rauchgasen von der Verbrennungszone erfolgt.

Mit einem solchen Brennvorgang mit langsamer Aufwärmung besteht Gefahr einer Abdampfung der Öle, und bei höheren Temperaturen die Gefahr einer Abgabe von Spaltgasen, die in den Schornstein in Form von Kohlenwasserstoff, Kohlenmonoxid und gegebenenfalls Schornsteinruß enden.

In der Verbrennungszone liegt die Temperatur auf ungefähr  $1000^\circ\text{C}$ , und bei diesen Temperaturen besteht die Gefahr, daß eine Aufblasung im Schornsteininnern erfolgen wird, falls organischen Stoff anwesend ist und somit reduzierte Verhältnisse. Diese Aufblasung ist von den sogenannten expandierten Lehmklinkern bekannt.

Bei Testbrennen von kleinen Prüfstücken mit zuge-mischtem ölhaltigem Walzschlamm in einem keramischen, elektrisch aufgewärmten Ofen sind diese Phänomene in Form von Kohlenwasserstoffgeruch, Schornsteinruß und einem aufgeblastem Produkt, vorgekommen, ganz wie erwartet infolge Erfahrungen mit Ziegelbrennung von Lehm mit einem Gehalt an organischem Stoff. Der Verbrennungsverlauf in kleinen Werkstücken in kleinen keramischen Öfen verläuft sehr schnell, und der Verbrennungsverfahren ist deswegen nicht ganz mit dem Prozessen in großen Tunnelöfen vergleichbar.

Es hat sich überraschend ergeben, daß diese erwarteten Nachteile nicht bei Verbrennungen in vollem Maßstab vorkommen, auch nicht bei Zumischung von verhältnismäßig großen Mengen von Walzschlamm und folglich entsprechenden erheblichen Zutat von organischem Material zum Lehm, namentlich bei gelbbrennenden Lehm mit 5% Zutat und bei rotbrennendem Lehm mit 50% Zutat. Man hat Verbrennungsversuche mit noch höherem Walzschlammgehalt vorgenommen und dadurch sind einige sehr dunkle und charakteristische Ziegel gewonnen worden. Bei einer Zutat von 50% kann die Verbrennung ohne größere Schwierigkeiten ausgeführt werden, bloß muß beim Regulieren des Ofens auf die erhebliche, vom Ölgehalt der Steine stammende Energiezugabe Rücksicht genommen werden.

Bei der Verwendung von Walzschlamm als Zutat werden gelbe Steine mit einer gewünschten grauen Abtönung und ein Gewicht, das ein bißchen höher als normal ist, hergestellt, und rote Steine mit sehr dunklen Farben; eventuell bei Reduktion einen blauen, silberglitzernden Stein mit einem Gewicht, das etwa 10% höher ist als das Gewicht normaler Steine dieses Typs. Der Stein weist einen verbesserten "Klang" auf, und es ist zu erwarten, daß sich die Stärke gleichfalls verbessert. Die erzeugten Steine geben keine Salze bei Erweichung/Trocknen ab und vertragen ohne Verfärbung Waschen in verdünnter Salzsäure.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Beispiels näher erläutert.

Zur Herstellung von 30.000 roten Zellensteinen werden 12 t Walzschlamm in 55 t rotbrennenden Lehm eingemischt. Der Mischvorgang erfolgt problemlos mit üblicher Ausrüstung. Die erfolgende weiche Mischung wird in Bezug auf Konsistenz durch Zutat von ein bißchen gelöschtem Kalk reguliert.

Nach Verformung der Steine werden sie üblicher Praxis nach getrocknet, und beim Trocknen bilden sich keine Risse. Schwinden beim Trocknen und die Trocknungsstärke liegen auf normaler Ebene. Im Trockenkammer läßt sich ein schwacher fremder Geruch von nassem Eisen und vielleicht Öl erkennen.

Vorwärmung und Verbrennung erfolgt nach dem normalen Verlauf für rote Steine. Während der Verbrennung werden keine besonderen Verhältnisse beobachtet ehe die ersten Steine auf 450°C kommen, wo die Temperatur plötzlich um 25°C steigt. Keine Geruchsbelästigung oder sichtbarer Rauch ist zu erkennen. Im Verhältnis zu einem normalen Verbrennungsvorgang wird bemerkt, daß die um 25°C höhere Temperatur durch die Vorfeuerung beibehalten wird, bis 900°C erreicht worden ist.

Die Schlußverbrennung erfolgt mit einer Gipfelterperatur von 1040°C, was 20°C über die normalerweise für rote Zellensteine verwendete Temperatur liegt. Der Schwund während der Brennung war der für rote Zellensteine normale. Eine sehr gute Standsicherheit und keine Andeutung von Aufblasen wurden festgestellt. Die gleichen guten Brennergebnisse wurden in bezug auf eine Teilpartie, die einer reduzierenden Brennung/Überhitzung auf 1150°C im Laufe von 2 Minuten ausgesetzt wurde, festgestellt.

Die Steine erhielten die gewünschte sehr dunkle Abtönung, und es wurde festgestellt, daß das Gewicht der Steine 150–100 g über das Normalgewicht war, was einer 10% Gewichtserhöhung im Verhältnis zum Normalgewicht dieses Typs roter Steine entspricht.

Beim Brennen wurde ein bißchen niedrigerer Bedarf an Erdgas als erwartet festgestellt, aber eine genaue Registrierung der Kraftstoffersparung war mit einer 12-stündigen Produktion nicht möglich, wo der Kraftstoffbedarf erheblich von Vor- und Nachlauf anderer Typen Steine beeinträchtigt wird.

Der Ölgehalt im Walzschlammprodukt entspricht ungefähr 10% des Kraftstoffbedarfs bei der Verbrennung, aber ein Teil der Energiezufuhr im Öl wird gespeichert, wahrscheinlich in Form von teilweise reduzierten Eisenoxiden, die gerade die angestrebten dunklen Abtönungen geben.

Die "spontane" Temperaturerhöhung von 25°C bei 450°C deutet darauf hin, daß sich das auf den Eisenoxidpartikeln befindlichen Schmieröl ein Cracken erfahren hat, und daß wahrscheinlich eine teilweise Reduktion von  $\text{Fe}_3\text{O}_2$  geschehen ist. Falls eine vollständige Abbrennung des Ölgehalts mit dem anwesenden Sauerstoffüberschuß stattgefunden hätte, würde die Temperaturerhöhung etwa 240°C betragen, also ungefähr 10 Mal höher, basiert auf der folgenden Berechnung:

8% Öl in 6000 kg Walzschlammtrockenmasse =  
420 kg Öl 60 Tonnen Lehm mit spezifischer Wärme  
von ungefähr 0,25 werden von ungefähr 4.000.000  
kcal, insgesamt 4.000.000/0,25 60.000 = 240°C.

Bei Umsetzung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in metallisches Eisen mit Kohlenstoff ist die Reaktionswärme sehr gering (8 kcal/g Mol).

Beim Cracken der Schmieröle bilden sich Ruß (Ölkoks) und niedrigere, kurzkettinge Kohlenwasserstoffe. Der Ruß verbleibt in den porösen Eisenpartikeln und im übrigen Ziegelmateriale und wird später im Brennverlauf mit Abgassauerstoff abgebrannt.

Eisenoxide katalysieren die Crackenreaktion und das Boudouard-Gleichgewicht  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ . Das  $\text{CO}/$

$\text{CO}_2$ -Verhältnis bei 450°C ist in bezug auf die Boudouard-Reaktion 0,02, d. h. verschoben zugunsten  $\text{CO}_2$ , aus welchen Grund es nicht viel  $\text{CO}$  im "Abgas" gibt, das vom Ziegelinneren diffundiert.

Im Abgasstrom vom Ofen gibt es Sauerstoffüberschuß, und hier ist das Verbrennungsgleichgewicht  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  sogar bei niedrigem Sauerstoffüberschuß.

Das Verhältnis, daß das Öl dicht auf dem Eisenoxid absorbiert ist, hat vermutlich einen abmachenden Einfluß auf den Verlauf des Brennens, und auch auf die Erreichung der guten Druckstärke und insbesondere auf die dunklen Abtönungen, die beim Brennen erscheinen. Die enge Verbindung zwischen dem Öl und dem Eisenoxid ist vermutlich der Grund weshalb es möglich ist, Ziegelprodukte mit einem Gehalt an Walzschlamm von z. B. 50% herzustellen. Die Produkte erhalten eine sehr dunkle Farbe und ein hohes Gewicht. Beim Brennen solcher Produkte entstehen keine Schwierigkeiten in bezug auf Aufblasen oder Standsicherheit, aber aus Rücksicht auf die Steuerung des Ofens kann es zweckmäßig sein, solche Produkte zusammen mit anderen Ziegeltypen, die nicht einen so großen Beitrag zur Brennstoffzufuhr geben, zu brennen.

Der Brennstoffverbrauch beträgt 6000 m<sup>3</sup>/Tag entsprechend ungefähr 3 t Öl in 12 Stunden. Die theoretische Brennstoffeinsparung von ungefähr 15% konnte nicht erreicht oder festgestellt werden, indem der Vor- und Nachlauf von anderen Typen Steine für Variationen in Erdgasverbrauch abmachend sind.

Außer dem erwähnten Beispiel hinaus sind Versuche in kleinerem Maßstab mit Brennen von roten Zellensteinen auf einzelnen Wagen, die zwischen Wagen mit normalen Zellensteinen eingeschoben wurden, vorgenommen worden. Diese Versuche haben ergeben, daß variierende Mischungsmenge und variierender Öl- und Wassergehalt, die im Walzschlamm vorkommen können, für die "physischen" Brenneigenschaften, sowie Standfähigkeit und Variation der Brenntemperatur, nicht abmachende Bedeutung haben. Die in der Konsistenz der Rohlehmischung aufgrund variierenden Wassergehalt entstehenden Variationen, können mit kleinen Zumischungen von gelöschtem Kalk oder gebranntem Kalk, die die üblichen in der Ziegelproduktion verwendeten Trocknungsmittel sind, kontrolliert werden.

#### Patentansprüche

1. Verwendung von Walzschlamm herrührend vom Walzen von Stahl und in Form von Eisenoxidpartikeln, die mit einer Mischung von Wasser und Schmieröl befeuchtet sind und durch Sedimentation oder Filtrierung von Kühlwasser aus einer Stahlwalzanlage gewonnen sind zur Modifizierung der Farbe von Ziegelprodukten, insbesondere Mauersteinen und Dachziegeln.
2. Farbmodifizierende, aus Rohlehm hergestellte Ziegelprodukte, dadurch gekennzeichnet, daß dem Rohlehm vor Trocknen und Brennen 5–50%, vorzugsweise 5–20%, Walzschlamm herrührend vom Walzen von Stahl und in Form von Eisenoxidpartikeln, die mit einer Mischung von Wasser und Schmieröl befeuchtet sind und durch Sedimentation oder Filtrierung von Kühlwasser aus einer Stahlwalzanlage gewonnen sind, zugemischt wird.

- Leerseite -